



TITLE:

STUDY ON THE ENTROPY OF BINDING
BETWEEN VACANCIES AND SOLUTE ATOMS
IN HARMONIC LATTICES(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nakamura, Fujinobu

CITATION:

Nakamura, Fujinobu. STUDY ON THE ENTROPY OF BINDING BETWEEN VACANCIES AND SOLUTE ATOMS IN HARMONIC LATTICES. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-05-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213645>

RIGHT:

氏 名	中 村 藤 伸
	なか むら ふじ のぶ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 255 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 金 属 加 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	STUDY ON THE ENTROPY OF BINDING BETWEEN VACANCIES AND SOLUTE ATOMS IN HARMONIC LATTICES (調和振動格子における原子空孔と溶質原子との結合エントロピー の研究)
	(主 査)
論文調査委員	教 授 高 村 仁 一 教 授 中 村 陽 二 教 授 森 本 武

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、結晶における点欠陥によるエントロピー変化、とくに原子空孔と溶質原子との結合エントロピーを明らかにする目的を以て、調和振動格子における種々のエントロピー変化を、計算機実験および格子力学理論により考察し、溶質原子の質量や欠陥のまわりのバネ定数との関係を明らかにしようとしたもので、6章から成っている。

第1章は緒論で、まず原子空孔と溶質原子の相互作用を表わす結合エネルギーおよび結合エントロピーに関する従来の研究を概説し、結合エネルギーについては実験的にも理論的にもかなりの研究が行われているが、結合エントロピーについてはほとんど研究が行われていないことが述べられている。原子空孔と溶質原子の結合エントロピーに関する唯一の系統的研究とも云うべきアルミニウム合金における高村らの実験結果は、結合エントロピーの値が溶質原子の質量にも依存することを示唆しているかのようであり、このことが本研究の動機となった由来が述べられている。

第2章においては、まず点欠陥の導入によるエントロピー変化が、高温では格子の規準振動数分布の変化のみに依存することを統計力学的に示し、次いで格子中の原子の振動を表わす運動方程式を導き、調和振動近似においてはその結晶格子のダイナミック行列の固有値が規準振動数の二乗に一致し、従ってこの行列の固有値の分布は格子の二乗振動数分布を与え、これを知ることによって振動エントロピーの変化が求まることを示した。

第3章においては、最近接原子間をバネでつないだ一次元および二次元の調和振動格子の中に、原子空孔または溶質原子、あるいは原子空孔—溶質原子対を導入し、二乗振動数分布を計算機によって求め、その結果に基づき、原子空孔の形成エントロピー、溶質原子の置換エントロピー、および原子空孔と溶質原子の結合エントロピーを評価した。すなわち、原子空孔の形成エントロピーは原子空孔のまわりのバネ定数が小さいほど大きく、置換エントロピーは溶質原子の質量に依存する項とバネ定数に依存する項との和で示され、その質量が大きいほどかつバネ定数が小さいほど大きくなる。また原子空孔と溶質原子の結合

エントロピーは、バネ定数の変化のみに依存し、溶質原子の質量には依存しない。

さらに各種の点欠陥を含む格子の振動数分布には、局在モードや共鳴モードに対応する振動数の現われることを示すと共に、二次元格子におけるこれらのモードによる各原子の変位置を求め、これらのモードが溶質原子の拡散にとって重要であることを指摘している。

第4章は、振動エントロピー変化の格子力学的考察を述べたものである。まず高温調和振動近似におけるエントロピー変化の一般的表現を導出し、さらに格子グリーン関数を用いてその簡素化を行なった。その結果、高温調和振動近似においては、結晶構造の如何にかかわらず、振動エントロピー変化は結晶格子中の全原子の質量の積に依存する項と、バネ定数変化に依存する項との和として表わされることが判明した。したがって、結合エントロピーのように、結晶内での質量変化がおこらない場合には、質量依存項は消えて、バネ定数変化の項のみが支配的になることを指摘している。

この理論を一次元および二次元格子に適用してみると、計算機実験によって得られた結果がすべてよく説明される。さらに三次元単純立方格子に適用した結果、溶質原子の置換エントロピーは溶質原子の質量依存項とバネ定数依存項との和として与えられるが、原子空孔と溶質原子の結合エントロピーはバネ定数依存項のみで示され、溶質原子—溶媒原子間のバネ定数による単調減少関数となっている。この結合エントロピーは、溶質原子—溶媒原子間のバネ定数が溶媒原子間のバネ定数より小さい場合には正、大きい場合には負となり、置換エントロピーのバネ定数依存性とほぼ似た傾向をもつことが明らかにされた。

第5章は結果の考察にあてられ、点欠陥のまわりでの格子の緩和を考慮してバネ定数の変化する領域がひろがったとしても、調和振動を仮定する限り、いたずらにパラメーターの数の増大によって計算が複雑になるだけであって、エントロピー変化の一般的傾向には変わりのないことが指摘されている。したがって、もし原子空孔と溶質原子の結合エントロピーが、溶質原子の質量にも依存することが実験的に確かめられたならば、結合エントロピーの理論的導出には非調和項の寄与をも考慮する必要のあることが示唆されている。

第6章は総括で、以上の結果を要約したものである。

論文審査の結果の要旨

結晶における原子空孔と溶質原子との相互作用は、その結合エネルギーと結合エントロピーによって端的に表現される。結合エネルギーについてはかなりよく研究されているが、格子振動数分布の変化に依存する結合エントロピーについては、実験的にも理論的にも殆んど研究が行われていない。この論文は、原子空孔と溶質原子との結合エントロピーを明らかにする目的をもって、調和振動格子における点欠陥に関する種々のエントロピー変化について、計算機実験ならびに格子力学の観点から検討を加えたもので、主な結果は下記のとおりである。

1) まず、格子中の点欠陥によるエントロピー変化が、高温では格子の規準振動数分布の変化のみに依存することを明らかにし、これに基づき、一次元および二次元調和振動格子の中に原子空孔や溶質原子、あるいは原子空孔—溶質原子対を導入して計算機によって二乗振動数分布を求め、その変化から原子空孔の形成エントロピー、溶質原子の置換エントロピー、および原子空孔と溶質原子の結合エントロピーを評

価した。すなわち、原子空孔の形成エントロピーは空孔のまわりのバネ定数が小さいほど大きく、置換エントロピーは溶質原子の質量に依存する項と溶質原子—溶媒原子間のバネ定数に依存する項の和で表わされ、結合エントロピーは溶質原子の質量には支配されず、溶質原子ならびに原子空孔のまわりのバネ定数に依存する項のみで与えられることを示した。

2) ついで、振動エントロピー変化を格子力学的に考察し、高温調和振動近似のもとでエントロピー変化の一般的表現を導き、格子グリーン関数を用いてその簡素化を行なった。その結果、エントロピー変化は、結晶構造の如何にかかわらず、結晶格子中の全原子の質量の積に依存する項と、バネ定数変化に依存する項との和として示されることが明らかとなった。したがって、点欠陥の結合に伴うエントロピー変化のように、構成原子の質量に変わらない場合には、バネ定数変化の項のみが支配的となり、質量依存項は消失する。この理論が、先に述べた一次元ならびに二次元格子に関する計算機実験の結果を包括的に説明しうることを確かめ、さらに三次元単純立方格子にこの理論を適用して、種々のエントロピー変化を求めた。その結果、原子空孔と溶質原子の結合エントロピーは、バネ定数依存項のみで、溶質原子—溶媒原子間のバネ定数の単調減少関数として表わされることが示された。このように、調和振動近似のもとでは、点欠陥の結合エントロピーは溶質原子の質量には支配されないが、もし実験的にその質量依存性が確認された場合には、エントロピーに対する非調和振動の寄与をも考慮に入れる必要のあることを指摘している。

以上を要するにこの論文は、原子空孔と溶質原子との結合エントロピーについて、高温調和振動近似のもとで理論的考察を加え、格子欠陥の研究分野にみるべき貢献をはたしたもので、学術上にも実際上にも寄与するところが少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。